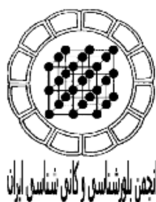
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و هشتم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۹، از صفحهٔ ۷۸۹ تا ۷۹۶



سنتز، شناسایی و ساختار بلوری ترکیب آزو- بازشیف"اتیل۲-((E)-۴-((E)-((۴-اتیل فنیل)دی-آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزیلدین)آمینو)-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات"

سعید منتی*۱، فاطمه میر۱، بهروزنوتاش۲

۱-گروه شیمی، واحد خرم آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم‌آباد، ایران

۲-گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران۱۹۸۳۹۶۱۳۳۱، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۷/۲۸، نسخه نهایی: ۹۸/۱۱/۲۸)

چکیده: ترکیب جدید آزو-بازشیف"اتیل۲-((E)-۴-((E)-((۴-اتیل‌فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزیلدین‌آمینو)-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" از واکنش "اتیل۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" و "(E)-۵-((۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزآلدهید"، با نسبت مولی ۱:۱، در حلال متانول و در شرایط تقطیر تهیه شد. شناسایی ترکیب با استفاده از روش‌های تجزیه عنصری، طیف سنجی فروسرخ، تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) و پراش پرتو X تک‌بلور آن در دمای اتاق انجام شد. این ترکیب دارای سیستم بلوری سه میل، گروه فضایی $P\bar{1}$ و دو مولکول در یاخته یکه است و پارامترهای یاخته یکه آن عبارت‌اند از α = ۸۷٫۷۲(۳)°، β = ۷۵٫۸۰(۳)°، γ = ۶۲٫۲۱(۳)°، c = ۱۳٫۲۶۳(۳)Å، b = ۱۰٫۳۴۹(۲)Å، a = ۹٫۷۵۲(۲)Å. مقدار نهایی (R) برای ۴۰۳۸ بازتابش مستقل برابر با ۰٫۰۹۸ است. نتایج پراش پرتو ایکس ساختار هندسی مسطح با کمی انحراف وپیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب را تایید کرد.

واژه‌های کلیدی: *ترکیب باز شیف؛ ترکیب آزو؛ ساختار بلوری؛ ساختار مسطح.*

مقدمه

آزوها ترکیب‌هایی غیر سمی دارای گروه‌های عاملی R-N=N-R' (R و R' : به ترتیب گروه‌های آلکیل و آریل) هستند [۱]. ترکیب‌های آزوآلیفاتیک نسبت به ترکیب‌های آزو-آروماتیک کمتر یافت می‌شوند. برخی ترکیب‌های آزو آلیفاتیک به عنوان آغازگر رادیکالی در واکنش‌های پلیمرشدن به کار می-روند [۲]. ترکیب‌های آریل‌آزو گونه‌های بلورین و معمولا پایدار هستند. آزوبنزن ترکیب آزو آروماتیکی است که به طور عمده به صورت ایزومر ترانس وجود دارد اما بر اثر نورکافت به ایزومر سیس تبدیل می‌شود [۳]. سیستم اوربیتال‌های π نامستقر در ترکیب‌های آریل‌آزو موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می‌شود. با توجه به غیرسمی بودن این ترکیب‌ها، از آن‌ها در رنگ‌آمیزی بافت پارچه‌ها، پلاستیک‌ها و مواد مختلف، بررسی-های زیست‌شناسی - پزشکی و تهیه مواد آلی پیشرفته استفاده می‌شود [۴]. این رنگ‌ها گاهی به صورت کمپلکس‌های فلزی نیز تهیه می‌شوند که به آن‌ها رنگدانه‌های آزو فلز گفته می‌شود. ترکیب‌های آزو از بزرگترین گروه‌ها با توانایی ذخیره اطلاعات نوری و کلیدزنی‌های نوری هستند [۵،۶]. امروزه این نوع رنگدانه‌ها بسیار مورد توجه قرار دارند، زیرا افزون بر مقاومت شیمیایی و گرمایی بالا، دارای رنگ‌های متنوع و ویژگی‌های بی مانندی نیز هستند [۷].

ترکیب‌های ناجورحلقه به شکل گسترده‌ای در طبیعت توزیع شده‌اند و برای حیات ضروری هستند. در این رابطه، بسیاری از ترکیب‌های ناجورحلقه فعال از نظر دارویی با کاربرد

*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۶۶۳۳۱۲۰۳۹۹، پست الکترونیکی: saiedmenati@gmail.com

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.3.19.3]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.3.789]

بالینی وجود دارند [۸]. بررسی‌های علمی نشان می‌دهد که تیوفن پایه مجموعه‌ای از ترکیب‌های مهم در شیمی، پزشکی و صنعتی است. تیوفن‌ها از بهترین رده‌های ترکیب‌های ناجورحلقه با گستره وسیعی از فعالیت‌های زیستی هستند. آنها طی دو دهه اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند، به طوری‌که با گستره وسیعی از ویژگی‌های درمانی چون ضد درد، ضد باکتری، آنتی اکسیدان، ضد التهاب، ضد قارچ، ضد سرطان و فعالیت داروی بی‌هوشی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹،۱۰]. تیوفن را می‌توان با هسته‌های ناجورحلقه مختلف ترکیب کرده و ترکیب‌های جدیدتری با فعالیت‌های زیستی بهبود یافته به دست آورد [۱۱].

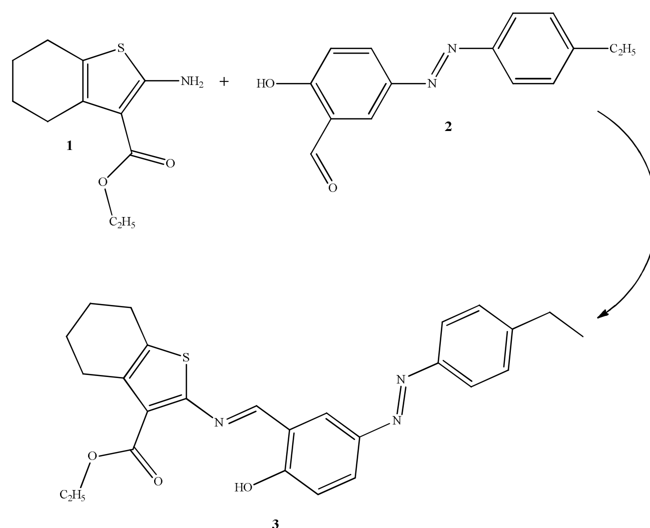
تاکنون از واکنش آمین "اتیل۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن–۳–کربوکسیلات"با آلدهیدهایی چون سالیسیل آلدهید و نفتالدهید ترکیب‌های بازشیف گوناگونی سنتز شده‌اند [۱۲،۱۳]. هدف از این پژوهش، سنتز آلدهید دارای گروه آزو با نام "(E)-۵-((۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزالدهید" و واکنش آن با آمین "اتیل۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن–۳–کربوکسیلات" است که منجر به سنتز ترکیب آزوبازشیف جدیدی می‌شود. این ترکیب بازشیف نامتقارن و انعطاف‌پذیر بوده و دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است (شکل ۱).

بخش تجربی

همه مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک خریداری شد و بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Perkin-Elmer RXI در گستره $400-4000 cm^{-1}$ با استفاده از قرص KBr ثبت شد. طیف‌های ^1HNMR نمونه‌ها در حلال‌های $CDCl_3$ و یا DMSO به وسیله دستگاه BruckerAvance DPZ-250 (250.130 MHz) گرفته شد. تجزیه عنصری با استفاده از دستگاه Heraus CHN Pro انجام شد. ساختار بلوری نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس STOE IPDS II با تابش $Mo-K_\alpha$، (طول موج ۰٫۷۱۰۷۳ Å) و گرافیت تک فام ساز، در دمای اتاق تعیین شد. داده‌ها با استفاده از برنامه IPDS II پردازش شدند .

تهیه "اتیل۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b] تیوفن–۳–کربوکسیلات"(1)

ترکیب "اتیل۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن–۳–کربوکسیلات"بر اساس روش گزارش شده در مراجع [۱۲-۱۴] تهیه شد. مخلوطی از ۴٫۹۱ گرم (۰٫۰۵مول) سیکلوهگزانون، ۵٫۶۶ گرم (۰٫۰۵مول) اتیل‌سیانواستات و ۱٫۶۶ گرم (۰٫۰۵مول) گوگرد در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل گردید. سپس ۴٫۹۱ گرم (۰٫۰۵مول) مورفولین به محلول اضافه شده و مخلوط واکنش به مدت یک ساعت تقطیر برگشتی و به هم زده شد. رسوب زرد رنگ تشکیل شده با آب مقطر شسته و در خلأ خشک گردید. (بازده واکنش ۸۵٪ و نقطه ذوب ترکیب حدود $111-115^{\circ}C$ بدست آمد و طول موج بیشینه ترکیب در ۳۲۱ nm ظاهر شد).



شکل۱ روش تهیه ترکیب آزو بازشیف(3).

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.3.19.3]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.3.789]

تهیه "(E)-۵-((۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزالدهید" (2)

آلدهید (E)-۵-((۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی-بنزالدهید بر اساس روش گزارش شده در مراجع [۱۵-۱۸] تهیه شد. مقدار ۰/۰۱ مول از ۴-اتیل آنیلین در مخلوط اسیدکلریدریک/آب به نسبت ۴/۹ در دمای ۱۰۰-۷۰°C حل شد. محلول به دست آمده در مخلوط آب و یخ ریخته شد. مقدار ۰/۶۹گرم (۰/۰۱ مول) از نیتریت سدیم نیز در ۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده و قطره قطره در دمای ۵-۰°C به مخلوط آب و یخ اضافه شد تا تشکیل نمک دی آزونیوم کامل گردد. در ظرف دیگری، مقدار ۲۰میلی لیتر آب مقطر ریخته و ۴/۲۳ گرم کربنات سدیم نیز در آن حل شد. سپس، مقدار ۰/۴ گرم سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد، آن را در حمام یخ قرار داده و مقدار ۰/۰۱ مول ۲-هیدروکسی بنزالدهید به آن اضافه گردید. محلول دی‌آزو به تدریج به محلول در حال چرخش اضافه شد. مخلوط در دمای محیط به مدت ۵ ساعت هم‌زده شد. پس آن، رسوب های به دست آمده صاف شده و شستشو داده شدند. ترکیب‌های ایجاد شده با استفاده از اتانول گرم نوبلور شدند. سرانجام آلدهیدهای به دست آمده در دمای ۱۰۰°C و برای ۱۰ ساعت خشک شدند. (بازده واکنش ۷۵٪ و نقطه ذوب ترکیب ۱۷۲°Cبدست آمد و طول موج بیشینه ترکیب در nm ۴۵۸ ظاهر شد).

تهیه ترکیب آزو بازشیف (۲E)-اتیل۲-((E)-۵-((۴-اتیل فنیل)دی-آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزیلدین‌آمینو)-۷،۶،۵،۴-تتراهیدروبنزو [b] تیوفن-۳-کربوکسیلات (۳)

مقدار ۲/۲۵ گرم (۰/۱ مول) از آمین "اتیل۲-آمینو-۷،۶،۵،۴-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول و مقدار ۲/۵۴ گرم (۰/۱ مول) از آلدهید "(E)-۵-((۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزآلدهید" در ۲۰ میلی-لیتر اتانول حل شد. محلول آمین به مدت ۳۰ دقیقه و قطره قطره به محلول آلدهید اضافه شد. سپس مخلوط آن‌ها به مدت ۳ ساعت بازروانی شده و محلول به دست آمده برای ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. پس از آن، رسوب به دست آمده صاف گردید و در دمای ۵۰°C خشک شد. (بازده واکنش ۷۰٪ و نقطه ذوب ترکیب ۱۹۷°C بدست آمد و طول موج بیشینه ترکیب در nm ۳۵۵ ظاهر شد).

بحث و برداشت

بررسی داده‌های طیفی

ترکیب آزوبازشیف تهیه شده در دمای۱۹۷°C ذوب شد. داده-های تجزیه عنصری ترکیب بازشیف بر اساس فرمول تجربی $C_{26}H_{27}N_3O_3S$ در جدول ۱ آورده شده است. در طیف FT-IR لیگاند بازشیف در cm^{-1} ۳۶۵۰-۳۵۹۰، هیچ نوار جذبی مربوط به مد کششی گروه هیدروکسی فنلی آزاد باشد دیده نمی‌شود و این نشان می‌دهد که این گروه با نیتروژن ایمین پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارد. نوارهای پهن ضعیفی در cm^{-1} ۲۹۴۷-۲۳۶۰ دیده می‌شود که مربوط به مد ارتعاشی O-H است که با نوارهای کششی C-H همپوشی دارند. یکی از این نوارها که به صورت قله شدید و تیزی در cm^{-1} ۲۹۴۷ دیده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های N-H است که با نوار C-H همپوشی دارد [۱۹]. قله شدید در cm^{-1}۱۶۹۸ مربوط به مد کششی C=N ایمین است [۲۰]. یک نوار جذبی شدید در cm^{-1}۱۵۹۷ دیده می‌شود که مربوط به مد کششی N=N است. نوار ظاهر شده در cm^{-1}۱۴۸۵ مربوط به ارتعاش‌های حلقه فنلی C=C است [۲۱]. نوارجذبی در cm^{-1}۱۲۴۷ مربوط به C-O است [۲۲].

جابجایی‌های شیمیایی تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) ترکیب آزوبازشیف در حلال $CDCl_3$ در جدول ۲ آورده شده است. در طیف ^{1}HNMR لیگاند، قله‌های یکتایی موجود در ۱۳/۳۵ و به ترتیب ppm ۸/۶۱ مربوط به پروتون فنلی (OH) و پروتون گروه ایمینی (CH=N) هستند. قله مربوط به پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک در ppm ۸/۰۳-δ۷/۱۱ ظاهر می‌شود. قله پروتون‌های CH_2(2) به صورت یک قله چهارتایی در ppm δ۴/۴۳ آشکار می‌شود. قله مربوط به پروتون‌های CH_2 (6,9) به صورت یک قله سه‌تایی در δ۲/۸۱ppm دیده می‌شود. قله پروتون‌های CH_2 (22) به صورت یک قله چهارتایی درppm δ۲/۷۲ ظاهر می‌شود. قله مربوط به پروتون‌های CH_2(7) و CH_2(8) به صورت یک قله پنج‌تایی در ppm δ۱/۸۴ دیده می‌شود. قله پروتون‌های CH_3(1) به صورت یک قله سه‌تایی در ppm δ۱/۴۲ و قله مربوط به پروتون‌های CH_3 (23) به صورت یک قله سه‌تایی در ppm δ۱/۲۹ ظاهر می‌شود.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.3.19.3]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.3.789]

جدول ۱ داده‌های تجزیه عنصری ترکیب آزو بازشیف (۳).

درصد وزنی	C	H	N
مقدار محاسبه شده	٪۶۷٫۶۵	٪۵٫۸۹	٪۹٫۱۰
مقدار تجربی	٪۶۷٫۲۳	٪۵٫۷۱	٪۹٫۲۲

جدول ۲ جابجایی شیمیایی ترکیب لیگاند آزو بازشیف (۳).

نوع قله	جابجایی شیمیایی (ppm)	نوع پروتون
یکتایی	۱۳٫۵۰	OH
یکتایی	۸٫۶۱	(CH=N)
چندتایی	۷٫۱۱-۸٫۰۳	پروتون‌های حلقه آروماتیک
چهار تایی	۴٫۴۳	$CH_2(2)$
سه تایی	۲٫۸۱	$CH_2(6,9)$
چهار تایی	۲٫۷۴	$CH_2(22)$
پنج تایی	۱٫۸۴	$CH_2(7,8)$
سه تایی	۱٫۴۲	$CH_3(1)$
سه تایی	۱٫۴۲	$CH_3(23)$

بررسی داده‌های بلورنگاری

براساس پراش پرتو ایکس بلور ترکیب آزو بازشیف آن فرمول $C_{26}H_{27}N_3O_3S$ به دست آمد. این ترکیب در سیستم بلوری سه میل با گروه فضایی $P\bar{1}$ و دو مولکول در یاخته یکه متبلور شده است. داده‌های بلوری، طول پیوندها و زوایای پیوندی مهم ترکیب به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند. در این ترکیب، بین هیدروژن گروه هیدروکسی با اتم نیتروژن ایمینی پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد که باعث شده است تا ساختار ترکیب تا حدی مسطح باشد. با توجه به اتم‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن موجود در ساختار، انتظار می‌رود که این لیگاند در صورت کمپلکس شدن از طریق اتم‌های O1, N1 و O3 به صورت سه دندانه به فلز متصل شود. ساختار مولکولی ترکیب آزو بازشیف و نمودار انباشتگی آن به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است.

بررسی طول پیوندها در مولکول نشان می‌دهد که در حلقه سیکلوهگزان، طول پیوند C(6)-C(1) برابر با Å (۴)۱٫۳۵۹ و مشابه با طول C=C است [۱۸]. پیوند N(1)-C(12) با طول ۱٫۲۷۹(۴)Å از پیوند ساده کوتاهتر است که این از پیوند دوگانه ایمین (C=N) و تشکیل بازشیف در پیوند -N(1) C(12) ناشی می‌شود [۲۳،۲۴]. در ترکیب آزو بازشیف، طول پیوند N(3)-N(2) برابر با ۱٫۲۳۵(۴)Å و تقریبا مشابه با طول N(3)-N(2) در ترکیب‌های آزو (Å (۶)۱٫۲۱۱ است [۱۸] و وجود پیوند دوگانه آزو در این قسمت از ترکیب را نشان می دهد. در این ترکیب، زاویه‌های C(8)-N(1)-C(12) با اندازه ۱۲۱٫۰(۳) درجه و N(1)-C(12)-C(13) با اندازه ۱۲۱٫۷(۳) نشان می‌دهد که این لیگاند بازشیف به صورت آرایش E و از طریق اتصال C=N ایمینی متبلور شده است [۱۸]. زوایای C(17)-N(2)-N(3) با مقدار(۳)۱۱۳٫۲درجه و -N(2)-N(3) C(19) با مقدار (۳)۱۱۴٫۷ درجه نشان می‌دهد که وضعیت قرار گرفتن حلقه‌های فنیل در دو طرف گروه آزو (N=N) به صورت ترانس است [۱۸].

تکمیلی

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۱۸۸۹۸۱۰به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.htmlقابل دریافت است.

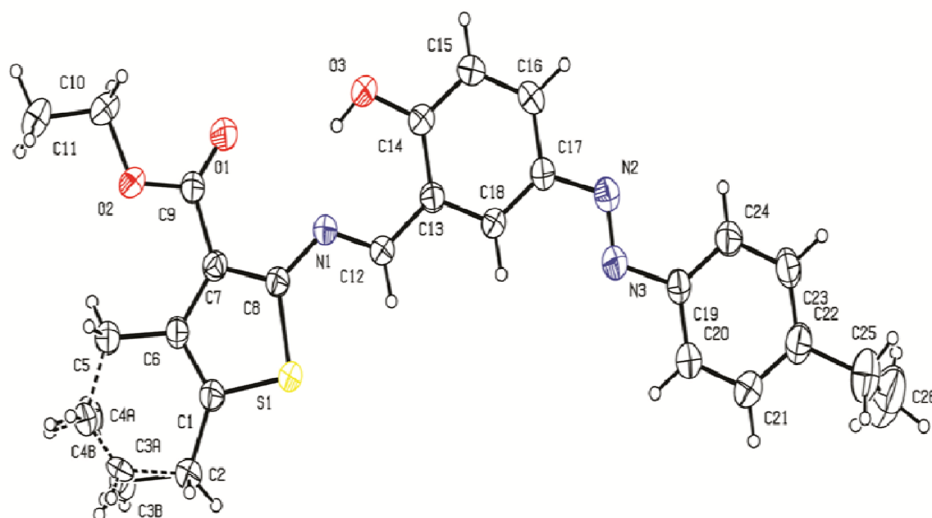
جدول ۳ داده‌های بلورشناسی ترکیب آزو بازشیف (۳).

فرمول	$C_{26}H_{27}N_3O_3S$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۴۶۱٫۵۷
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	۰٫۵۰×۰٫۴۰×۰٫۲۵
سیستم بلوری	سه میل
گروه فضایی	$P\bar{1}$
a (Å)	۹٫۷۵۲(۲)
b (Å)	۱۰٫۳۴۹(۲)
c (Å)	۱۳٫۲۶۳(۳)
α,(°)	۸۴٫۷۲(۳)
β(°)	۷۵٫۸۰(۳)
Γ,(°)	۶۲٫۲۱(۳)
حجم یاخته یکه($Å^3$)	۱۱۸۰٫۹(۴)
تعداد ملکول در یاخته یکه	۲
چگالی (g/cm^3)	۰٫۱۹
دما(K)	۲۹۸(۲)
مقادیر h, k, l	-۱۰≤h≤۱۰, -۱۲≤k≤۱۲, -۱۶≤l≤۱۵
R_1	۰٫۰۶۷۶
WR_2	۰٫۱۶۵۹
R_{int}	۰٫۰۹۰۰
تعداد پارامترها	۳۲۳
تعداد بازتاب‌های کل	۸۷۴۴

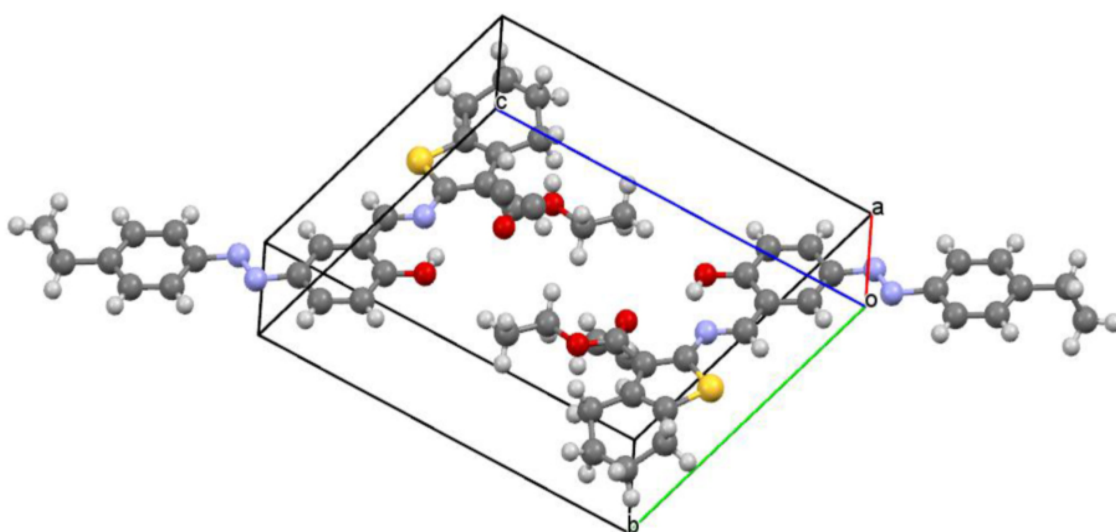
جدول ۴ طول پیوندها و زاویه پیوندهای مهم در ترکیب آزو بازشیف.

زاویه پیوند (º)		طول پیوند(Å)	
۱۲۱٫۰(۳)	C(8)-N(1)-C(12)	۱٫۱۸۷(۴)	C9—O1
۱۱۳٫۲(۳)	C(17)-N(2)-N(3)	۱٫۳۲۰(۴)	C9—O2
۱۱۴٫۷(۳)	N(2)-N(3)-C(19)	۱٫۳۸۷(۴)	C7—C8
۱۲۱٫۷(۳)	N(1)-C(12)-C(13)	۱٫۷۲۹(۳)	C8—S1
۱۱۱٫۷(۳)	C(7)-C(9)-O(2)	۱٫۲۷۹(۴)	C12—N1
۱۱۷٫۴(۳)	C(9)-O(2)-C(10)	۱٫۳۳۴(۴)	C14—O3
۹۱٫۸۷(۱۵)	C(1)-S(1)-C(8)	۱٫۲۳۵(۴)	N2—N3
۱۱۹٫۹(۳)	C(1)-C(6)-C(5)	۱٫۳۵۹(۴)	C1—C6
۱۱۲٫۲(۲)	C(6)-C(1)-S(1)	۱٫۴۹۷(۵)	C1—C2
۱۱۲٫۲(۳)	O(1)-C(9)-O(2)	۱٫۷۱۸(۳)	S1—C1

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.3.19.3]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.3.789]



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب آزو بازشیف (3).



شکل ۳ نمودار انباشتگی یاخته یکه ترکیب آزو بازشیف (3).

قدردانی

نگارندگان مقاله از حمایت‌های مالی و پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد تشکر و قدردانی می‌نماید.

مراجع

[1] Gladgych J. Mz., Hartley D., *"Comprehensive Organic Chemistry"*,Pergamon. Oxford 2 (1979) 61-130.

[2] Ginsburg D., *"Concerning Amines: Their Properties, Preparation and Reactions*", PergamonOxford (1967) 62-69.

[3] Spitz R.d., "*In Kirk-Othmerncyclopedia of Chemical Technology",* Wiley New York7 (1979) 580.

[4] Tassoni A., Germana A.M., Bagni N., "*Free and conjugated polyamine content in Citrus sinensisOsbeck, cultivar Brasiliano N.L. 92, a Navel orange, at different maturation stages",*Food Chem 87 (2004) 537-541.

[5] Hartman H., Schulze M., Guenther R., *"Nucleophilic substitution in arylazo phenols—a simple route for preparing*

pharmacological activity of pyrimidines: a review", J.Pharma Biomedical Sci1(2012) 15-22.

[15] Botros, *"Azomethine dyes derived from an o-hydoxy aromatic aldehyde and a 2-aminopyridine",* US Patent 405 (1977) 1119-1128.

[16] Ispir E., *"The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes",*Dyes and Pigments 82 (2009) 13-19.

[17] Dincapl H., Toker F., Durucasu, Avcibasi N., Icli S., *"New thiophene-based azo ligands containing azo methane group in the main chain for the determination of copper(II) ions",* Dyes and *Pigment* 75 (2007) 11-24.

[18] Menati S., Azadbakht A., Azadbakht R., Taeb A., Kakanejadifard A.,*"Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes"*, Dyes and Pigments 98 (2013) 499-506.

[19] Kurmar S.B., Bhattacharyya S., Outta S.K., Tiekink E.R.T., Chaudhury M., "*Mononuclear manganese(III) complexes of a heterodonor (N_2OS) ligand containing thiolate-type sulfur: synthesis, structure, redox and spectroscopic properties",*J. Chem.SOC.Dalton.Trns (1995) 2619-2627.

[20] Tahriri M., Yousefi M.,Tabatabaee M., Mehrani K.,Dehghani A., shkezari M., Dusek M.,*"Crystal Structure of N'-(2-hydroxy-3-methoxy benzylidene)-4-nitro benzenesulfonylhydrazide and 1,2-bis(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidenehydrazine) as a co-crystalline compound"*,Iran J. Cryst. Miner26 (2018) 245-250.

[21] Zhang Y.Z., Ruan W.J., Zhao X.J.,Zhu Z.A.,"*Synthesis and characterization of axialcoordination cobalt(III) complexes containing chiral Salen ligands",* Polyhedron 22 (2003) 1535-1545.

[22] Percy G.C., Thorton D.A., "*N-aryl salicylaldimine complexes: Infrared and PMR spectra of the ligands and vibrational frequencies chlorosubstitutedazobenzenes",*Dyes and Pigments 15 (1991) 255-262.

[6] Peters A.T., Chisowa E.,*"Colour-constitution relationships in 2-acylamino-4-N,N-diethylaminoazobenzene disperse dyes"*, Dyes and Pigments 22 (1993) 223-238.

[7] Ho M.S., Natansohn A.,Rochon P., *"Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups",*Macromolecules 28 (1995) 6124-6127.

[8] Patel A.A.,Mehta G.A.,"*Synthesis of novel heterocyclic compounds and their biological evalution"*, Der Pharma Chemical 2 (2010) 215-223.

[9] Dalbir S.S., Mohan P., Sharma J., *"synthesis and evaluation of some novel piperidinothiophenes as potential antioxidant and anti-inflammatory agents",* Acta. Pharm. Sci49 (2007) 29-38.

[10] Gadad A.K.,Kumar H.,Shishoo C.J.,Mkhazi I.,Mahajanshetti K.S., *"Synthesis of some 2-Aminoacetylamino-3-carboethoxy/anilido-4,5,6,7-tetrahydrobenzo [b] Thiophenes for Local Anesthetic Activity"*, Indian J. Chem.Soc33 (1994) 298-301.

[11] Gillespie E., Dungan K.M., Gomol A.W., Seidehamel R.J*., "Selected immunologic properties oftiprinast, a non-steroidal antiallergy agent",*Int.Immuno 5 (1985) 655-660.

[12] Mishra R.,Tomar I.,Singhal S.,JhaK.K.,*"Facile synthesis of thioazolidinones bearing thiophene nucles as antimicrobial agents"*,Scholars Libraray Der Pharma Chemical (2012) 489-496.

[13] Chambhare R.V., Khadse B.G.,Bonde A.S., Bahekar R.H.,"*Synthesis and preliminary evaluation of some N-[5-(2-furanyl)-2-methyl-4-oxo-4H-thieno[2,3-d]pyrimidin-3-yl]-carboxamide and 3-substituted-5-(2-furanyl)-2-methyl-3H-thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones as antimicrobial agents"*, Eur J, Med Chem38 (2003) 89-100.

[14] Shlpa C.,Dipak S.,Vimukta S.,*"Comparative study of microwave and conventional synthesis and*

[24] DehnoKhalaji A., Fejfarova K., Dusek M.,*"Synthesis and crystal structure of Schiff-base compound (E)-4-methoxy-N-(4-hydroxybenzylidene) aniline", Iran J. Cryst. Miner*21 (2013) 5-10.

of their metal(II) chelates",J.Inorg.Nucl.Chem34 (1972) 3357-3367.

[23] Khalaji A.D., Fejfarova K., Dusek M., *"Crystal Structure of Schiff base Compound 2-[(2-chloro-4-nitrophenyl)iminomethyl] phenol"*,Iran J. Cryst. Miner22 (2015) 103-108.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.3.19.3]

[DOI: 10.29252/ijcm.28.3.789]